

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-184465

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

---

(51)Int.Cl. C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 5/08  
C09D109/00  
C09D133/08  
C09D201/00

---

(21)Application number : 04-184738

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 19.06.1992

(72)Inventor : UEMAE MASAMI  
KOMATSU TAKASHI  
MAEYAMA YOSHIHIRO

---

### (54) AQUEOUS RESIN COMPOSITION FOR COATING

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous resin composition for coating, usable for outdoor metallic worked members of vehicles such as the undersurface of the floor, a tire house, a gasoline tank, a chassis or a suspension of an automobile and having excellent resistance to chipping without causing the blistering or cracking in a coated film in a drying step thereof even when a thick film is formed.

CONSTITUTION: This aqueous resin composition for coating comprises a (co)polymer having a specific glass transition point, an inorganic filler of an irregular shape and thermally expandable polymer beads and/or hollow polymer beads.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3013952

[Date of registration] 17.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184465

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P S D	6904-4 J		
	P P C	6904-4 J		
	P P G	6904-4 J		
	P P N	6904-4 J		
	P P T	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-184738

(22)出願日 平成4年(1992)6月19日

(71)出願人 000004592

日本カーバイド工業株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

(72)発明者 上前 昌巳

神奈川県平塚市代官町35-13-205

(72)発明者 小松 喙

神奈川県中郡二宮町二宮28

(72)発明者 前山 吉寛

神奈川県茅ヶ崎市小和田3-16-15 日本  
カーバイド工業株式会社辻堂寮

(54)【発明の名称】 被覆水性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】自動車の床裏、タイヤハウス、ガソリントank、シャーシー、サスペンションなど車輛類の室外金属加工部材に対しても用いることのでき、例えば600 $\mu$ 以上などの厚い塗装被膜を形成するときにも、その乾燥工程で該被膜にフクレやクラックを生ずることがない優れた耐チッピング性を有する被覆水性樹脂組成物の提供。

【構成】特定のガラス転移点の(共)重合体、異形無機質充填剤、並びに、熱膨張性ポリマービーズ及び／又は中空状ポリマービーズを含有してなることを特徴とする被覆水性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(C)、(A) ガラス転移点が0℃以下の(共)重合体、(B) 異形無機質充填剤、並びに、(C) 熱膨張性ポリマービーズ及び／又は中空状ポリマービーズ、を含有してなることを特徴とする被覆用水性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば、マスチック塗料、防音塗料、防振塗料、コーキング材等の被覆用水性樹脂組成物、中でも、車輛類、特に自動車の床裏、タイヤハウス、ガソリントank、シャーシー、サスペンション等室外金属加工部材の飛石などによる擦傷、いわゆる“チッピング”から該金属加工部材を保護する被覆材料として利用される被覆用水性樹脂組成物に関し、

【0002】例えば600 $\mu$ 以上などの厚い塗装被膜を形成するときにも、その乾燥工程で該被膜にフクレやクラックを生ずることがなく、且つ、形成された被膜が、例えば300 $\mu$ 程度の、この種の被膜としては比較的薄い場合にも優れた耐チッピング性、すなわち、常温における耐チッピング性（以下、常態耐チッピング性ということがある）および塗装被膜が湿潤しているときの耐チッピング性（以下、湿潤耐チッピング性ということがある）；常温および、例えば-30℃などの極低温における耐衝撃性（以下、低温耐衝撃性ということがある）；金属加工部材への優れた密着性；塗装被膜の均一性及び平滑性；耐水性；耐ガソリン性；防音性；などの耐チッピング用被覆剤としての諸性質をバランスよく兼備した、卓越した特性を有する被覆用水性樹脂組成物に関する。

【0004】更に詳しくは、特定のガラス転移点の(共)重合体、異形無機質充填剤、並びに、熱膨張性ポリマービーズ及び／又は中空状ポリマービーズを含有してなることを特徴とする被覆用水性樹脂組成物に関する。

## 【0004】

【従来の技術】従来、例えば自動車などの車輛類の室外金属加工部材に用いられる水性の耐チッピング用被覆剤として、ゴム系ラテックスやアクリル系エマルジョンをビヒクルとし、炭酸カルシウム、タルクなどの粉末無機質充填剤を配合したものが知られている。これらの被覆剤は、耐チッピング性の観点から被膜の弾性を保持する必要上、粉末充填剤の配合量には必ずから限度があり、また、一般の被覆剤に比較して遥かに厚い膜厚を要求され、例えば乾燥被膜が約200～800 $\mu$ となるように、例えばエアレス吹き付け塗装などにより塗装されている。

【0005】一般に水性被覆剤の場合、無機質充填剤の含量が少ない膜厚の厚い被膜を形成しようとすると、加熱乾燥時に水が一時に蒸発するため、被膜にフクレを生じ易く、従ってこれらの水性耐チッピング用被覆剤においては、耐チッピング性と被膜のフクレ防止性とのバランスが重大な解決すべき課題として検討されてきてお

り、例えば、特開昭59-75954号公報、特開昭62-230868号公報、特開昭63-10678号公報、特開昭63-172777号公報などに記載されたいくつかの提案が知られている。

【0006】しかしながらこれらの提案は、耐チッピング性と被膜のフクレ防止性とのバランスという上記の問題点を必ずしも十分に克服するものとはなっておらず、また、水に濡れた直後の被膜の金属加工部材との密着性（以下、耐水密着性ということがある）が低下することもあるなどの問題点も見出された。

【0007】本発明者らは、前記のように、例えば600 $\mu$ 以上などの厚い被膜を形成するときにもその乾燥工程でフクレを生ずることがなく、形成された被膜が、例えば300 $\mu$ 程度の、この種の被膜としては比較的薄い場合にも優れた耐チッピング性、特に、例えば-30℃などの極低温においても優れた耐チッピング性を発揮することができ、さらに、基材の金属加工部材に対する密着性、防錆性、フラットで均質な被膜の形成性、耐水密着性、耐ガソリン性、耐寒屈曲性、耐衝撃性、防音性などの優れた諸性質を兼備した水性耐チッピング用被覆剤を得るべく研究を行った結果、ビヒクルとして、例えば -30℃程度のガラス転移点を有する(共)重合体を用い、充填剤として、例えば“金米糖”状などの異形無機質充填剤を用いることによってこれらの課題を解決しうることを見出し、先に『耐チッピング用水性被覆組成物』として特許出願を行った（特願平2-325544号）。

## 【0008】

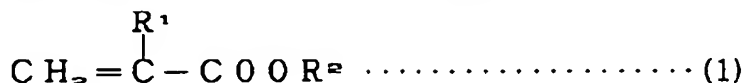
【発明が解決すべき課題】しかしながらその後、上記の耐チッピング用水性被覆組成物は、異形無機質充填剤の配合量によって、加熱乾燥時に急激な乾燥収縮により被膜にクラックが生じることがあるなどの問題点があることが判明し、さらに研究を進めた結果、該水性被覆組成物にさらに、例えば、110℃程度の加熱により膨張する熱膨張性ポリマービーズ又は中空状ポリマービーズ等を含有させることによって、該水性被覆組成物の有していた優れた特性を保持しつつ、被膜のクラック発生を防止することのできる卓越した被覆用水性樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(A)～(C)、(A) ガラス転移点が0℃以下の(共)重合体、(B) 異形無機質充填剤、並びに、(C) 熱膨張性ポリマービーズ及び／又は中空状ポリマービーズ、を含有してなることを特徴とする被覆用水性樹脂組成物の提供を目的とするものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる上記(A)の(共)重合体としては、特に限定されるものではなく、各種のビニル系単量体を水性乳化重合して得られる水分散性(共)重合体であって、そのガラス転移点が0℃以下のものが好適に使用できる。

【0011】このような水分散性(共)重合体としては、例えば、アクリル系(共)重合体エマルジョン、合成ゴム系共重合体ラテックスなどを例示することができる。これら水分散性(共)重合体は、それぞれ単独でまたは2種以上混合して使用することができる。



【0014】(但し、 $\text{R}^1$ はHもしくはメチル基を示し、 $\text{R}^2$ は炭素数1~20の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す。)

【0015】から選ばれた少なくとも一種の(メタ)アクリル酸エステル系単量体 30~100重量%、(b) 分子中にカルボキシル基を含有するエチレン系単量体 0~5重量%、及び、(c) 分子中に1個のラジカル重合性不飽和基の他に少なくとも1個の官能基を有する単量体であって、上記単量体(b)以外の単量体 0~15重量%、(d) 上記単量体(a)~(c)と共重合可能で且つ該単量体(a)~(c)以外の単量体 0~50重量%、(但し、単量体(a)~(d)の合計を100重量%とする)を水性乳化重合してなる(共)重合体エマルジョンを例示できる。

【0016】上記の一般式(1)示される単量体(a)としては、 $\text{R}^1$ がHもしくはメチル基であって、 $\text{R}^2$ が炭素数1~20の直鎖もしくは分枝アルキル基で表わされるアクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステル系単量体を挙げることができる。

【0017】これらの単量体中、 $\text{R}^1$ がHの時、すなわち、アクリル酸エステル系単量体の場合には、入手の容易性や重合反応の容易さ等の観点から $\text{R}^2$ は炭素数1~10の直鎖もしくは分枝アルキル基であるのが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、i-ノニル基、n-デシル基等を例示でき、

【0018】具体的には、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、i-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、i-ノニルアクリレートなどが好適に使用できる。

【0019】また、 $\text{R}^1$ がメチル基の時、すなわち、メタクリル酸エステル系単量体の場合には、前記アクリル酸エステル系単量体の場合と同様な理由により、 $\text{R}^2$ は炭素数1~15の直鎖もしくは分枝アルキル基であるのが好ましく、このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、i-ノニル基、n-デシル基、n-ド

【0012】上記のアクリル系(共)重合体エマルジョンとしては、例えば下記単量体(a)~(d)、(a) 下記一般式(1)

【0013】

【化1】

デシル基、t-ドデシル基等を例示でき、

【0020】これらの中、炭素数1~4の直鎖もしくは分枝アルキル基のメタクリル酸エステル単量体の使用が特に好ましく、その具体例としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレートなどが好適に使用できる。

【0021】上記単量体(a)アクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステル系単量体の使用量は、単量体(a)~(d)の合計100重量%に対して一般に30~100重量%、好ましくは42~99.5重量%、特に好ましくは52~99.5重量%であるのがよい。該単量体(a)の使用量が該下限値以上であれば、水性乳化重合の際、凝集物の発生や乳化状態の破壊などの不都合が生ずることがないので好ましく、一方、該上限値以下であれば、得られる共重合体エマルジョンの機械的安定性や貯蔵安定性の低下を招くことがなく、また、得られる被覆用水性樹脂組成物の金属加工部材などの基材に対する密着性も優れているので好ましい。

【0022】前記の分子中にカルボキシル基を含有するエチレン系単量体(以下、カルボキシル基含有単量体とすることがある)(b)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の炭素数3~5の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノ-もしくはジ-カルボン酸(以下、エチレン系カルボン酸と略称することがある)；例えば、無水マレイン酸等の炭素数4~5の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸の無水物；

【0023】例えば、モノ-n-ブチルマレート、モノ-n-ブチルフマレート、モノエチルイタコネート等の炭素数4~5の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸の炭素数1~12モノアルキルエステル単量体；例えば、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム等のエチレン系カルボン酸または炭素数4~5の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル単量体のアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩を挙げることができる。これらのうち、乳化重合の容易さ、凝集物発生の少なさ等の観点よりエチレン系カルボン酸の使用が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸及び/又はイタコン酸の使用が特に好ましい。

【0024】上記単量体(b)の使用量は、単量体(a)~(d)の合計100重量%に対して一般に0~5重量%、好ましくは、0.5~3重量%であるのがよい。該単量体(b)の

使用量が上記上限値以下であれば、水性乳化重合の際の凝集物の発生や乳化状態の破壊、或いは、得られるエマルジョンの貯蔵安定性の低下を招くことがないため好ましい。一方、該使用量を0.5重量%以上とすると、水性乳化重合の際の凝集物の発生を抑えたり、得られる共重合体エマルジョンの機械安定性を良くし、また、得られる被覆用水性樹脂組成物の金属加工部材などの基材に対する密着性も優れているので好ましい。

【0025】また前記単量体(c)は、分子中に1個のラジカル重合性不飽和基の他に少なくとも1個の官能基を有する単量体であって、前記単量体b以外の単量体であり、このような単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のエチレン系カルボン酸のアミド類またはその誘導体；例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエチレン系カルボン酸とエポキシ基を有する飽和アルコールとのエステル類；

【0026】例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のエチレン系カルボン酸と多価飽和アルコールとのエステル類；例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のエチレン系カルボン酸とアミノ基を有する飽和アルコールとのエステル類；

【0027】例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート等の2個以上のラジカル重合性不飽和基を有する単量体；等の単量体群を挙げることができる。

【0028】これら単量体(c)の使用量は、単量体(a)～(d)の合計100重量%に対して0～15重量%であるのがよい。該使用量が15重量%以下であれば、水性乳化重合の際の凝集物の発生や乳化状態の破壊、或いは、得られる水性分散液の貯蔵安定性の低下等の問題が生ずることないので好ましい。

【0029】さらにまた、前記単量体(d)は、前記単量体(a)～(c)と共重合可能で且つ該単量体(a)～(c)以外の単量体であり、このような単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の炭素数1～12の飽和脂肪酸ビニル単量体；例えば、ジブチルマレート、ジオクチルマレート、ジブチルフマレート、ジオクチルフマレート、ジブチルイタコネート、ジオクチルイタコ

ネート等の炭素数4～5の不飽和 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジカルボン酸の炭素数1～12ジアルキルエステル単量体；等の単量体群を挙げることができる。

【0030】このような共単量体(d)の使用量は、前記単量体(a)～(d)の合計100重量%に対して、一般に0～50重量%、好ましくは0～40重量%、特に好ましくは0～30重量%程度である。

【0031】本発明で用いることのできる「水性乳化重合してなる(共)重合体エマルジョン」としては、前記単量体群(a)～(d)を界面活性剤及び／又は保護コロイドの存在下に水性媒体中で乳化重合して得られる(共)重合体エマルジョンを例示することができる。

【0032】上記の界面活性剤としては、非イオン界面活性剤類として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキル（またはアルケニル）エーテル類；例えばポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類；

【0033】例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート等のソルビタン脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類；例えば、オレイン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド等のグリセリン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレン・ポリプロピレン・ブロックコポリマー；等を挙げることができる。

【0034】陰イオン界面活性剤類としては、例えば、ステアリン酸ソーダ、オレイン酸ソーダ、ラウリン酸ソーダ等の脂肪酸塩類；例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアルキルアリールスルホン酸塩類；例えば、ラウリル硫酸ソーダ等のアルキル硫酸エステル塩類；例えば、モノオクチルスルホコハク酸ソーダ、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ソーダ等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類；

【0035】例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ソーダ等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル硫酸ソーダ等のポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類；等を挙げることができる。

【0036】また陽イオン界面活性剤類としては、例えば、ラウリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩；例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等の

第4級アンモニウム塩；例えば、ポリオキシエチルアルキルアミン；等を、両性界面活性剤類の例としては、例えば、ラウリルベタインなどのアルキルベタイン等を挙げることができる。

【0037】さらに、これらの界面活性剤のアルキル基の水素の一部をフッ素で置換したものも使用可能である。更に、これら界面活性剤の分子構造中にラジカル共重合性不飽和結合を有する、いわゆる反応性界面活性剤も使用することができる。

【0038】これらの界面活性剤のうち、乳化重合時の凝集物発生のお少ななどの観点より、非イオン界面活性剤類としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類；陰イオン界面活性剤類としては、アルキルアリールスルホン酸塩類；アルキル硫酸塩類；アルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル硫酸エステル塩類；等の使用が好ましい。これらの界面活性剤はそれぞれ単独で、または適宜組合せて使用することができる。

【0039】これらの界面活性剤の使用量としては、前記単量体(a)～(d)の合計100%重量部に対して、通常約0.5～10重量部用いられ、水性乳化重合の重合安定性、(共)重合体エマルジョンの貯蔵安定性及び本発明の被覆水性樹脂組成物として用いたときの、金属加工部材などの基材との密着性の優秀さの観点から、約1～6重量部、特に約1～4重量部用いるのが好ましい。

【0040】本発明で用いるアクリル系(共)重合体エマルジョンで利用できる保護コロイドの例としては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体；及びグアーガムなどの天然多糖類；などが挙げられる。これら保護コロイドの使用量は、例えば、前記単量体(a)～(d)の合計10重量部に対して、0～3重量部程度であるのがよい。

【0041】乳化重合に際しては、重合開始剤として、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類；*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化化合物類；過酸化水素；などを、一種もしくは複数種併用して使用することができる。その使用量は適当に選択できるが、使用する前記単量体(a)～(d)の合計100重量部に対して、例えば約0.05～1重量部、より好ましくは約0.1～0.7重量部、特に好ましくは約0.1～0.5重量部程度であるのがよい。

【0042】また乳化重合に際して、所望により、還元剤を併用することができる。該還元剤としては、例え

ば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖等の還元性有機化合物；例えば、チオ硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、重亜硫酸ソーダ、メタ重亜硫酸ソーダ等の還元性無機化合物を挙げることができる。還元剤の使用量は適宜選択できるが、例えば、使用する前記単量体(a)～(d)の合計100重量部に対して、約0.05～1重量部程度であるのが好ましい。

【0043】さらにまた、乳化(共)重合に際して、所望により連鎖移動剤を用いることもできる。このような連鎖移動剤としては、例えば、シアノ酢酸；シアノ酢酸の炭素数1～8アルキルエステル類；プロモ酢酸；プロモ酢酸の炭素数1～8アルキルエステル類；アントラセン、フェナントレン、フルオレン、9-フェニルフルオレンなどの芳香族化合物類；*p*-ニトロアニリン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、*p*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロフェノール、*p*-ニトロトルエン等の芳香族ニトロ化合物類；ベンゾキノン、2,3,5,6-テトラメチル-*p*-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体類；

【0044】トリブチルボラン等のボラン誘導体；四臭化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラプロモエタン、トリプロモエチレン、トリクロロエチレン、プロモトリクロロメタン、トリプロモメタン、3-クロロ-1-プロペン等のハロゲン化炭化水素類；クロラール、フラルデヒド等のアルデヒド類；炭素数1～18のアルキルメルカプタン類；チオフェノール、トルエンメルカプタン等の芳香族メルカプタン類；メルカプト酢酸；メルカプト酢酸の炭素数1～10アルキルエステル類；炭素数1～12のヒドロキシルアルキルメルカプタン類；ピネン、ターピノレン等のテルペン類；等を挙げることができる。

【0045】上記連鎖移動剤を用いる場合その使用量は、前記単量体(a)～(d)の合計100重量部に対して、約0.005～3.0重量部であるのが好ましい。

【0046】重合温度としては、一般に約30～100℃、好ましくは約40～90℃の範囲が良い。

【0047】本発明に用いるアクリル系(共)重合体エマルジョンは、特に限定されるものではないが、一般に、固形分は約10～70重量%、pH2～10、粘度10000cps以下（B型回転粘度計、25℃、20RPM）であり、製造の容易さと生産性の良さより、固形分約30～65重量%（特に約40～60重量%）、pH2～8、粘度約50～5000cpsであるのが好ましい。

【0048】pHの調節剤には、アンモニア水、水溶性のアミン類や水酸化アルカリの水溶液等を用いることができる。

【0049】また、本発明で用いられるアクリル系(共)重合体のT<sub>g</sub>は、0℃以下、好ましくは、-10～-50℃、特に好ましくは-20～-40℃である。該(共)重合体のT<sub>g</sub>が該上限値を超えて高すぎるとは、得られる被覆水性樹脂組成物の低温衝撃性が低下することがあるので好ましくない。一方、該下限値以上であれば、該被覆用

組成物の皮膜強度が低下することなく、常態及び湿潤耐チップング性も優れているので好ましい。

【0050】なお本発明において、アクリル系(共)重合体のT<sub>g</sub>は下記により測定決定された値である。

【0051】ガラス転移点：厚さ約0.05mmのアルミニウム箔製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、(共)重合体エマルジョンの試料約10mgを秤取し、100℃で2時間乾燥したものを測定試料とする。示差走査熱量計[Differential Scanning Calorimeter：セイコー電子工業(株)製SSC-5000型]を用い、-150℃から昇温速度10℃/minで測定決定する。

【0052】さらに本発明のアクリル系(共)重合体(A)は、一般に、50万以上、特には80万以上の重量平均分子量を有しているのが好ましい。また、アクリル系(共)重合体エマルジョン分散粒子の平均粒子径(以下、単に粒子径ということがある)は、一般に0.05~0.5 $\mu$ 、特には0.1~0.3 $\mu$ であるのが好ましい。該粒子径が、該上限値以下であれば、得られる被覆用水性樹脂組成物を長期間保存するときにも、沈降、分離等が生じにくいので好ましい。一方、該下限値以上であれば、該エマルジョンの乳化重合に際して、凝集物の発生やエマルジョン破壊などが生じないので好ましい。

【0053】なお、アクリル系(共)重合体(A)の粒子径は、日本化学会編「新実験化学講座4 基礎技術3 光(II)」第725~741頁〔昭和51年7月20日丸善(株)発行〕に記載されたDLS法により測定されたものであり、具体的には下記に述べる方法により測定決定された値である。平均粒子径：(共)重合体エマルジョンなどの水性分散液を蒸留水で5万~15万倍に希釈し、十分に攪拌混合した後、21mm $\phi$ ガラスセル中にパスツールピペットを用いて約10ml採取し、これを動的分散光度計DLS-700

〔大塚電子(株)製〕の所定の位置にセットし、以下の測定条件下で測定する。

【0054】測定条件

測定温度	25 $\pm$ 1℃
クロックレート (Clock Rate)	10 $\mu$ sec
コレクション チャンネル (Corel. Channel)	512
積算測定回数	200回
光散乱角	90°

上記の測定結果をコンピュータ処理して平均粒子径を求める。

【0055】本発明に用いることのできる前記合成ゴム系共重合体ラテックスとしては、共役ジオレフィン系単量体と芳香族ビニル単量体及び/又はシアン化ビニル単量体とを主成分とする単量体を、例えば昇圧下水性乳化共重合してなるものを例示できる。

【0056】上記の共役ジオレフィン系単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等を例示できる。これら共役ジオレフィン系単量体の使用量は、合成ゴムを構成する単量体成分の合計100重量%

に対して、一般に20~75重量%、好ましくは30~50重量%であるのがよい。該使用量が該上限値以下であれば、得られる合成ゴム系共重合体ラテックスを用いた被覆用水性樹脂組成物の皮膜強度が低下することがないので好ましく、一方、該下限値以上であれば該組成物の金属加工部材等の基材に対する密着性が低下することがないので好ましい。

【0057】芳香族ビニル単量体およびシアン化ビニル単量体としては、前記アクリル系(共)重合体エマルジョンにおける単量体(c)として例示した芳香族ビニル単量体及びシアン化ビニル単量体、すなわち、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン等；および、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等；を挙げることができる。

【0058】上記の芳香族ビニル単量体及び/またはシアン化ビニル単量体の使用量は、合成ゴムを構成する単量体成分の合計100重量%に対して、一般に20~75重量%、好ましくは40~70重量%であるのがよい。該使用量が該下限値以上であれば、得られる合成ゴム系ラテックスを用いた被覆用水性樹脂組成物の皮膜強度が低下することがないので好ましく、一方、該上限値以下であれば該組成物の成膜性が優れており、また、金属加工部材等の基材に対する密着性が低下することがないので好ましい。

【0059】本発明において用いることのできる合成ゴム系共重合体ラテックスは、これら共役ジオレフィン系単量体、芳香族ビニル単量体及びシアン化ビニル単量体の他、必要に応じてこれら単量体と共重合可能なその他の共単量体を用いることができる。

【0060】これらの共単量体としては、前記アクリル系(共)重合体エマルジョンにおける単量体(a)として例示した、前記一般式(1)のアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル単量体；該エマルジョンにおける単量体(b)として例示したカルボキシル基含有単量体；該エマルジョンにおける単量体(c)として例示した、エチレン系カルボン酸のアミド類またはその誘導体、エチレン系カルボン酸とエポキシ基を有する飽和アルコールとのエステル類、エチレン系カルボン酸と多価飽和アルコールとのエステル類；を挙げることができる。

【0061】これら単量体の使用量は、合成ゴムを構成する単量体成分の合計100重量%に対して、一般に、(メタ)アクリル酸エステル系単量体0~20重量%；カルボキシル基含有単量体0~5重量%；エチレン系カルボン酸のアミド類もしくはその誘導体、エチレン系カルボン酸とエポキシ基を有する飽和アルコールとのエステル類、及び/又は、エチレン系カルボン酸と多価飽和アルコールとのエステル類0~5重量%；程度の量を例示できる。

【0062】前記の合成ゴム系共重合体ラテックスは、前記アクリル系(共)重合体エマルジョンの場合と同様



に、これらの単量体を界面活性剤及び／又は保護コロイドの存在下に水性媒体中で乳化共重合することにより得られる。

【0063】使用できる界面活性剤及び保護コロイドとしては、前記アクリル系(共)重合体エマルジョンの水性乳化重合の場合に用いることのできる、非イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性界面活性剤；ポリビニルアルコール類、セルローズ誘導体、天然多糖類；を例示でき、それらの使用量も該エマルジョンの製造における使用量とほぼ同様である。

【0064】また、重合開始剤、還元剤、連鎖移動剤、pH調節剤なども前記アクリル系(共)重合体エマルジョンに置けるものと同様のものを、ほぼ同様の量使用することができる。

【0065】本発明で用いられる合成ゴム系共重合体のガラス転移点は、0℃以下、好ましくは、-10～-80℃、特に好ましくは-20～-60℃である。該(共)重合体のガラス転移点が該上限値を超えて高すぎるとは、得られる被覆水性樹脂組成物の極低温における耐チップング性が低下することがあるので好ましくなく、一方、該下限値以上であれば、該被覆組成物の皮膜強度が低下することなく、常態及び湿潤耐チップング性も優れているので好ましい。

【0066】また、上記合成ゴム系共重合体は、一般に、60～98重量%、特に70～95重量%の範囲内のゲル分率を有しているのが望ましい。

【0067】なお、合成ゴム系共重合体のゲル分率は、以下の方法で測定することにより得られた値である。

【0068】ゲル分率：室温乾燥にて合成ゴム系共重合体ラテックスからフィルムを作成し、該フィルムを約200～800倍のトルエン中に投入し、48時間放置させた後に

$$\text{球状係数} = \frac{S}{S'} = \frac{1}{6} d \rho s \dots\dots\dots (2)$$

但し、S：無機質充填剤の比表面積

d：無機質充填剤の平均粒径

ρ：無機質充填剤の密度

S'：直径d、密度ρの球体の比表面積

【0074】で定義される球状係数が5以上であるのが好ましい。該球状係数が5以上であれば、被覆水性樹脂組成物の比較的厚い被膜形成に際して、フクレの発生を防止することができ、また、得られた被膜の耐チップング性も優れている。

【0075】また、上記無機充填剤の平均粒径は約1～5μmであるのが好ましい。該平均粒子径が1μm以上であれば、塗料中に際しての作業性に優れているので好まし

No. 2 濾紙を用いて濾過する。濾液を70℃で減圧乾燥し、秤量してゴム系共重合体フィルムのトルエン可溶分(重量%)を求め、100重量%から該トルエン可溶分を減じた値、すなわち、トルエン不溶分(重量%)をもってゲル分率とする。

【0069】さらに、前記合成ゴム系共重合体ラテックス分散粒子の粒子径は、一般に、0.05～0.5μm、特に0.1～0.3μmの範囲内にあることが望ましい。

【0070】なお、合成ゴム系共重合体ラテックス分散粒子の粒子径は、前記のアクリル系(共)重合体エマルジョン分散粒子の場合と同様に測定された値である。

【0071】本発明に使用することのできる合成ゴム系ラテックスとしては、例えば、LX-407C〔日本ゼオン(株)製〕、SN-318、SN-534、SN-562、J-1666〔以上、住友ダウ(株)製〕、SK-80〔武田薬品工業(株)製〕、L-2001、L2337〔以上、旭化成工業(株)製〕、ポリラック707

〔三井東圧化学(株)製〕等の商品名で市販されているスチレン-ブタジエン系合成ゴムラテックス(以下、SBRと略称することがある)；ニポール1571、ニポール1551、ニポール1562〔以上、日本ゼオン(株)製〕等の商品名で市販されているアクリロニトリル-ブタジエン系合成ゴムラテックス(以下、NBRと略称することがある)などを例示することができる。

【0072】本発明の被覆水性樹脂組成物は、前記の如きガラス転移点が0℃以下の(共)重合体(A)とともに、異形無機質充填剤(B)を含有してなるものである。上記の異形無機質充填剤における「異形」とは、例えば「金米糖」状など凸状表面を有する極めて比表面積の大きい形状のものをいい、下記式(2)、

【0073】

【数1】

く、5μm以下であれば得られる被覆水性樹脂組成物の被膜の耐チップング性および耐水性が顕著に向上するので好ましい。

【0076】このような異形無機質充填剤としては、例えば、ファイカーボH、ファイカーボS(以上、ファイザー社製)などの商品名で販売されている異形沈降性炭酸カルシウムを例示することができる。

【0077】前記異形無機質充填剤の使用量は、前記



(共)重合体100重量部に対して、例えば10~400重量部、好ましくは20~300重量部、特に好ましくは30~200重量部程度であるのがよい。該使用量が、該上限値以下であれば、得られる組成物を用いた被膜の仕上り外観が優れ、また、金属加工部材などの基材に対する密着性などが優れているので好ましく、一方、該下限値以上であれば、得られる被膜の耐チップング性が優れているので好ましい。

【0078】本発明の被覆用水性樹脂組成物は、前記のガラス転移点が0℃以下の(共)重合体(A)及び異形無機質充填剤(B)とともに、熱膨張性ポリマービーズ及び／又は中空状ポリマービーズ(C)を含有してなるものである。

【0079】上記の熱膨張性ポリマービーズとは、熱可塑性樹脂を殻壁とするポリマービーズ中に、加熱気化型発泡剤又は加熱分解型発泡剤を内包させたものである。

【0080】上記の熱可塑性樹脂としては、得られる被覆用水性樹脂組成物を用いて被膜を形成させる時の加熱温度で軟化するものであれば特に限定されるものではないが、例えば60~130℃、特に、70~120℃程度で軟化する樹脂を用いるのが好ましく、例えば、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン及びこれらのコポリマー等のビニル系樹脂；ポリエステル樹脂；シリコーン樹脂；熱可塑性ウレタン樹脂；等の熱可塑性樹脂を例示することができる。

【0081】加熱気化型発泡剤としては、例えば沸点-50~+50℃程度など低沸点の、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、エステル系、エーテル系、ケトン系等の有機溶媒が使用でき、

【0082】また加熱分解型発泡剤としては、例えば、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ化合物；例えば、アゾジカルボンアミド等のアゾ化合物；例えば、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルアミド)、ベンゼン-1,3-ジスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド及びその誘導体等のスルホニルヒドラジド化合物；p-トルエンスルホニルセミカルバジド；トリヒドラジノトリアジン；などを挙げることができる。

【0083】これらの熱膨張性ポリマービーズとしては、その熱膨張温度が、例えば、60~180℃、特に、70~160℃程度であり、また、熱膨張前及び熱膨張後の各種安定性、安全性に優れ、入手容易なものがよく、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体などのビニル系樹脂を殻壁とし、イソブタン等の炭化水素系有機溶媒を加熱気化型発泡剤として内包させたものが特に好ましい。

【0084】さらに前記熱膨張性ポリマービーズは、その熱膨張前の平均粒子径が1~50μ、特に3~40μ程

度であり、また、その熱膨張後の平均粒子径が5~300μ、特に20~200μ程度であるのが好ましい。

【0085】このような本発明に好適に用いることのできる熱膨張性ポリマービーズとしては、例えば、マツモトマイクロスフェア F-30、F-50〔以上、松本油脂製薬(株)製〕、エクスパンセル WU#642、WU#551、WU#461、DU#551、DU#461、DU#051〔以上、日本フィライト(株)製〕等の商品名で市販されているものを挙げることができる。

【0086】これらの熱膨張性ポリマービーズは、取扱の容易さなどの理由から、水分を含んだ所謂“ウェットケーキ”状のものとして市販されているものもあり、上記の「マツモトマイクロスフェア F-30、F-50」及び「エクスパンセル WU#642、WU#551、WU#461」はこのタイプである。

【0087】本発明に使用することのできる中空状ポリマービーズとしては、前記熱膨張性ポリマービーズに比べると同様、例えば、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン及びこれらのコポリマー；ポリエステル樹脂；シリコーン樹脂；熱可塑性ウレタン樹脂；等の熱可塑性樹脂を殻壁としたものを挙げることができる。例えば、前記熱膨張性ポリマービーズを適宜の加熱条件下に予め熱膨張させたものを好適に用いることができる。またこれら他に、殻壁としてアミノ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂を用いたものも使用できる。

【0088】このような中空状ポリマービーズの平均粒子径は、一般に1~500μ、好ましくは5~300μ程度であるのがよい。

【0089】本発明に好適に用いることのできる中空状ポリマービーズとしては、例えば、エクスパンセル DE#551、WE#551〔以上、日本フィライト(株)製〕等の商品名で市販されているものを挙げることができる。これらの中空状ポリマービーズは、前記の熱膨張性ポリマービーズの場合と同様、取扱の容易さなどの理由から、水分を含んだ所謂“ウェットケーキ”状のものとして市販されているものもあり、「エクスパンセル WE#551」はこのタイプである。

【0090】本発明における熱膨張性ポリマービーズ及び／又は中空状ポリマービーズ(C)の使用量は、ガラス転移点が0℃以下の(共)重合体(A)100重量部に対して、一般に0.1~40重量部、好ましくは0.5~30重量部、特に好ましくは1~20重量部である。該使用量が該下限値以上であれば、得られる塗装被膜のクラック発生が防止できるので好ましく、該上限値以下であれば、得られる塗装被膜が平滑で、且つ、該被膜の耐チップング性が低下することがないので好ましい。

【0091】本発明の被覆用水性樹脂組成物は、前記のガラス転移点が0℃以下の(共)重合体(A)及び異形無機

質充填剤(B)、熱膨張性ポリマービーズ及び／又は中空状ポリマービーズ(C)とともに、通常、その他の粉末状無機質充填剤を含有させることができる。

【0092】このような粉末状充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カオリン、クレー、タルク、珪藻土、マイカ、水酸化アルミニウム、ガラス粉、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム等を例示できる。このような粉末状充填剤の使用量は、前記(共)重合体(A)100重量部に対して、例えば0～390重量部、好ましくは10～380重量部、特に好ましくは20～350重量部程度であるのがよい。該使用量が該上限値以下であれば、被膜の仕上がり外観、金属加工部材などの基材に対する密着性、常態および湿潤耐チッピング性などが優れているので好ましい。

【0093】本発明の被覆水性樹脂組成物は、さらに、防錆顔料を含有させることができる。該防錆顔料としては、例えば、鉛丹；例えば、クロム酸亜鉛、クロム酸バリウム、クロム酸ストロンチウムなどのクロム酸金属塩；例えば、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、リン酸珪素、または、これら金属のオルトもしくは縮合リン酸塩などのリン酸金属塩；

【0094】例えば、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛カルシウム、モリブデン酸亜鉛カリウム、リンモリブデン酸亜鉛カリウム、リンモリブデン酸カルシウムカリウムなどのモリブデン酸金属塩；例えば、硼酸カルシウム、硼酸亜鉛、硼酸バリウム、メタ硼酸バリウム、メタ硼酸カルシウムなどの硼酸金属塩；等を例示することができる。これらの防錆顔料のうち、リン酸金属塩、モリブデン酸金属塩、硼酸金属塩などの無毒性または低毒性防錆顔料の使用が好ましい。

【0095】防錆顔料の使用量は、前記(共)重合体(A)100重量部に対して、例えば0～50重量部、好ましくは5～30重量部程度であるのがよい。

【0096】本発明の被覆水性樹脂組成物は、さらにまた、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、弁柄、オキサイドエロー、銅フタロシアニンブルー等の有機もしくは無機の着色顔料を含有させることができる。これら着色顔料の使用量は、前記(共)重合体(A)100重量部に対して、例えば0～10重量部、好ましくは0.5～5重量部程度であるのがよい。

【0097】なお、これら異形無機質充填剤以外の粉末状充填剤、防錆顔料及び着色顔料の粒径は、得られる組成物の形成皮膜の平滑さなどの観点から、0.5～50 $\mu$ 、特に1～30 $\mu$ 程度であるのが好ましい。

【0098】本発明の被覆水性樹脂組成物における前記異形無機質充填剤、前記粉末充填剤、防錆顔料及び着色顔料の合計使用量は、前記(共)重合体(A)100重量部に対して、例えば60～400重量部程度であるのが好まし

い。

【0099】本発明の被覆水性樹脂組成物は、必要に応じてさらに、水溶性多価金属塩；アジリジン化合物；水溶性エポキシ樹脂；ブロック化イソシアネート化合物；等の架橋剤を含有させることができる。

【0100】上記の水溶性多価金属塩としては、例えば、酢酸亜鉛、蟻酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛等の亜鉛塩；例えば、酢酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどアルミニウム塩；例えば、酢酸カルシウム、義酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウム等のカルシウム塩；

【0101】例えば、酢酸バリウム、塩化バリウム、亜硝酸バリウム等のバリウム塩；例えば、酢酸マグネシウム、蟻酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、亜硝酸マグネシウム等のマグネシウム塩；例えば、酢酸鉛、蟻酸鉛等の鉛塩；

【0102】例えば、酢酸ニッケル、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル塩；例えば、酢酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガンのマンガン塩；例えば、塩化銅、硝酸銅、硫酸銅等の銅塩；などを例示でき、また、酸化亜鉛など塩基性水溶液中にある程度の量分散可能な金属酸化物も使用できる。

【0103】アジリジン化合物としては、ポリイソシアネート化合物とエチレンイミンとの反応生成物が使用できる。

【0104】上記ポリイソシアネート化合物としては、前記ウレタン系樹脂で使用可能なもの、すなわち、芳香族ポリイソシアネート化合物、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び脂環族ポリイソシアネート化合物などを例示でき、また、これらイソシアネートの2量体または3量体；これらイソシアネートと、例えば、エチレングリコール、トリメチロールプロパン等の2価または3価のポリオールとのアダクト体などを例示できる。

【0105】水溶性エポキシ樹脂としては、例えば、グリセロールジグリシジルエーテルなどを例示できる。

【0106】また水分散性ブロック化イソシアネートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリトリレンジイソシアネートメチルエチルケトオキシムアダクトなど、前記ポリイソシアネート化合物に揮発性低分子活性水素化合物を付加させたものを挙げることができ、

【0107】このような揮発性低分子活性水素化合物としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、フェノール等の脂肪族、脂環族または芳香族アルコール；

【0108】例えば、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどのヒドロキシ第3アミン；例えば、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム等のケ

トオキシム類；例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル等の活性メチレン化合物； $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクタム類；などを挙げることができる。

【0109】これらの架橋剤の使用量は、得られる被覆用組成物の粘度経時変化抑制等の観点から、前記(共)重合体(A)100重量部に対して、例えば0～10重量部、好ましくは0.5～10、特に好ましくは1～5重量部程度であるのがよい。

【0110】本発明の被覆用水性樹脂組成物は、その他必要に応じて、無機質分散剤（例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等）、有機質分散剤〔例えば、ノブコスパース 44C（商品名、ポリカルボン酸系；サンノブコ（株）製）等〕などの分散剤；例えば、シリコン系などの消泡剤；例えば、ポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、ポリカルボン酸系樹脂、界面活性剤系等の増粘剤および粘性改良剤；例えば、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等の有機溶剤；老化防止剤；防腐剤・防霉剤；紫外線吸収剤；帯電防止剤；等を添加混合することができる。

【0111】本発明の被覆用水性樹脂組成物は、特に限定されるものではないが、一般に、固形分約10～85重量%、好ましくは約30～80重量%、特に好ましくは約50～80重量%；pH 7～11、好ましくは8～10；粘度100,000cps以下（B型回転粘度計、25℃、20RPM）、好ましくは約5,000～50,000cpsである。

【0112】本発明の被覆用水性樹脂組成物を好適に用いることができる金属加工部材の基材としては、例えば、鋼板；例えば、鉛-錫合金メッキ鋼板（タンシートの鋼板）、錫メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、鉛メッキ鋼板、クロムメッキ鋼板、ニッケルメッキ鋼板などの各種メッキ鋼板；電着塗装鋼板などの塗装鋼板；等を挙げることができる。

【0113】すなわち、該被覆組成物は上記のような基材を板金プレスなどにより各種形状に成形加工したものの、これらを各種自動車部材として溶接したもの、例えば、自動車の床裏、タイヤハウス、ガソリントank、シャーシー、サスペンションフロントエプロン、リヤエプロンなど、該部材の電着塗装面、中塗装面または上塗装面等の被覆用に好適に使用することができる。

【0114】塗装に際しては、従来公知の方法を採用することができ、エアレス吹き付け塗装法を用いることが多い。

【0115】本発明の被覆用水性樹脂組成物を用いて形成することのできる好適な耐チップング用被膜の乾燥膜厚は、約200～800 $\mu$ 、特に約300～600 $\mu$ 程度であるのが好ましい。該膜厚が、該上限値以下であれば加熱乾燥工程でフクレを生ずることがないので好ましく、一方、該下限値以上であれば常態及び湿潤耐チップング性が優

れているので好ましい。

【0116】塗装面の乾燥は、常温乾燥であっても加熱乾燥であってもよいが、好ましくは、約80℃程度の温度で予備乾燥した後約120～180℃程度の温度条件で加熱炉にて加熱乾燥するのがよい。

【0117】

【実施例】以下、実施例、比較例及び参考例を挙げて、本発明を一層詳細に説明する。なお、上記実施例及び比較例において用いた試験用サンプルの作成及び試験方法は次の通りである。

【0118】(1) 試験片の作成

新日本製鐵(株)製の0.8×100×200mmのタンシートの鋼板の表面をシンナーにて洗浄した後、各試料をエアレス吹き付け塗装法によって乾燥被膜が所定の厚さになるように塗装し、熱風循環式乾燥器を用いて80℃、15分予備乾燥した後、180℃、20分間熱処理する。

【0119】(2) フクレ限界膜厚

前(1)項における吹き付け塗装に当って、乾燥被膜の厚さを変えて塗装を行い、乾燥時にふくれの生じない最大膜厚を求め、フクレ限界膜厚とする。

【0120】(3) クラック限界膜厚

前(1)項における吹き付け塗装に当って、乾燥被膜の厚さを変えて塗装を行い、乾燥時にクラックの生じない最大膜厚を求め、クラック限界膜厚とする。

【0121】(4) 常態耐チップング性試験

前(1)項において、乾燥膜厚が約300 $\mu$ となるように塗装して得た試験片を、約25℃の恒温条件下に16時間放置した後、事務用カッターを用いて被膜表面から基材に達する深さで、長さそれぞれ約5cmの×印のカット線を入れる。

【0122】試験片は、水平面に対して60°の角度で立てかけて固定し、その塗面に2mmの高さから鉛直方向に2.5mmφの塩ビパイプを用いてナット(M-6)をカット線のクロス部をめぐって連続して落下させ、基材の素地が露出したときの落下したナットの総重量で評価する。

【0123】(5) 湿潤耐チップング性試験

前(1)項において、乾燥膜厚が約300 $\mu$ となるように塗装して得た試験片を、約40℃の脱イオン水中に7日間浸漬後取り出して水分をふき取り、次いで前(3)項と同様に×印のカット線を作成して、25℃で3時間放置した後、前(3)項と同様の方法で耐チップング性試験を行い同様に評価する。

【0124】(6) 低温耐衝撃性試験

前(1)項において、試験片を-30℃の恒温条件下に3時間以上放置したのち同温度でJIS K-5400に準じてデュボン式耐衝撃テストを行う。

【0125】この時の条件は、試験器に半径6.35±0.03mmの撃ち型と受け台を取り付け、試験片の被膜面を上向きにしてその間に挟み、質量500±1gの重りを50cmの高さから撃ち型の上に落とし、被膜面の損傷の度合いを目

視により次のような評価基準に従って評価する。

【0126】◎……全く変化無し

○……わずかに微クラック発生

△……微クラック発生多い

×……大きなクラック発生

【0127】参考例1

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた2000mlセバラブルフラスコに、脱イオン水250重量部を仕込み、窒素フローしながら80℃に昇温した。次に、別の容器に脱イオン水233重量部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ABS）10重量部を入れて攪拌して均一の水溶液とし、これにブチルアクリレート（BA）392.5重量部、スチレン（St）92.5重量部及びアクリル酸（AA）15重量部を均一に混合した単量体混合液を滴下して攪拌し、単量体プレエマルジョンを作成した。

【0128】このプレエマルジョン及び重合開始剤水溶液として過硫酸アンモニウム（APS）の5重量%水溶液30重量部を3時間で連続的に添加し、その後同温度で1時間保持し、約25重量%アンモニア水を4ml添加してアクリル・スチレン系共重合体エマルジョンを得た。

【0129】この重合に際しての単量体組成、得られた共重合体エマルジョンの固形分、pH、粘度、粒子径、及び、共重合体のTgを表1に示す。

【0130】参考例2～3

参考例1において、BAとStとの使用割合を変える以外は参考例1と同様にして、Tgの異なるアクリル・スチレン系共重合体エマルジョンを得た。この重合に際しての単量体組成、得られた共重合体エマルジョンの固形分、pH、粘度、粒子径、及び、共重合体のTgを表1に示す。

【0131】参考例4

参考例1において、BA315重量部及びSt170重量部用いる代わりに、BA400重量部及びメチルメタクリレート（MMA）85重量部を用いる以外は参考例1と同様にして、アクリル系共重合体エマルジョンを得た。この重合に際しての単量体組成、得られた共重合体エマルジョンの固形分、pH、粘度、粒子径、及び、共重合体のTgを表1に示す。

【0132】

【表1】

項目 実験No.	単 量 体 組 成				共 重 合 体 エ マ ル ジ ョ ン				共重合体 Tg (℃)
	(a) (重量%)		(b) (重量%)	(d) (重量%)	粘 度 (cps)	pH	固形分 (重量%)	粒子径 (μ)	
	B A	MMA	A A	S t					
参考例 1	78.5	—	3	18.5	120	7.3	50	0.27	—30
参考例 2	63	—	〃	34	90	7.1	〃	0.25	—10
参考例 3	48.5	—	〃	48.5	80	7.0	〃	0.25	+10
参考例 4	80	—	〃	17	110	7.0	〃	0.26	—30

【0133】実施例1

市販のSBR系共重合体ラテックス SN-318〔商品名；住友ダウ（株）製；Tg-10℃、粘度80cps、pH6.4、固形分48.6重量%、平均粒子径0.25μ〕206重量部（固形分で約100重量部）、異形無機質充填剤として異形炭酸カルシウム「ファイターボH」〔商品名；ファイザー社製；平均粒子径1.5μ、球状係数6.7〕80重量部、熱膨張性ポリマービーズとして「マツモトマイクロスフェアF-50」〔商品名；松本油脂製薬（株）製；水分量約30重量%；熱膨張前の粒子径10～20μ；熱膨張後の粒子径30～80μ；殻壁の軟化温度100～105℃〕3重量部（水分を除く本体重量約2.1重量部、但し加熱気化型発泡剤としての有機溶媒の重量を含む）、粉末状無機質充填剤として重質炭酸カルシウム SL-700〔商品名；竹原化学工業（株）製；平均粒子径4.5μ、球状係数1.0〕135重量部、

【0134】着色顔料としてカーボンブラック3重量部、防錆顔料としてメタ硼酸バリウム12重量部、分散剤としてノブコパス 44C〔商品名；サンノブコ（株）製；ポリカルボン酸系〕2重量部（固形分約0.88重量部）、

増粘剤としてアデカノール UH-472〔商品名；旭電化工業（株）製；界面活性剤系〕1.5重量部（固形分約0.45重量部）及び消泡剤としてノブコ 8034〔商品名；サンノブコ（株）製〕0.6重量部をディスパーを用いて均一分散させ、

【0135】組成物の乾燥被膜中に占める総顔料（異形炭酸カルシウム、熱膨張性ポリマー、粉末状重質炭酸カルシウム、カーボンブラック及びメタ硼酸バリウムの合計量）の割合（以下、PWCと略記する）が70重量%で固形分が75.2重量%の被覆用水性樹脂組成物を作成した。

【0136】得られた被覆用水性樹脂組成物を用いて各種物性試験を行った。該組成物の配合組成を表2に、また、各種物性の測定結果を表3に示した。

【0137】実施例2～3及び比較例1

実施例1において、異形炭酸カルシウムの使用量を変え又はこれを用いず、それに従って粉末状重質炭酸カルシウムの使用量を加減する以外は実施例1と同様にして被覆用水性樹脂組成物を作成した。

【0138】得られた被覆用水性樹脂組成物を用いて各

種物性試験を行った。該組成物の配合組成を表2に、また、各種物性の測定結果を表3に示した。

【0139】実施例4～6及び比較例2

実施例1において、熱膨張性ポリマービーズの使用量を変え又はこれを用いず、それに従って粉末状重質炭酸カルシウムの使用量を加減する以外は実施例1と同様にして被覆水性樹脂組成物を作成した。

【0140】得られた被覆水性樹脂組成物を用いて各種物性試験を行った。該組成物の配合組成を表2に、また、各種物性の測定結果を表3に示した。

【0141】実施例7

実施例1において、熱膨張性ポリマービーズとして「マツモトマイクロスフェア F-50」を用いる代わりに、「エクспанセルWU<sup>#</sup>551」〔商品名；日本フィライト(株)製；水分量約30重量%；熱膨張前の粒子径約10 $\mu$ ；熱膨張後の粒子径約40 $\mu$ ；殻壁の軟化温度100～140℃〕3重量部（水分を除く本体重量約2.1重量部、但し加熱気化型発泡剤としての有機溶媒の重量を含む）を用いる以外は実施例1と同様にして被覆水性樹脂組成物を作成した。

【0142】得られた被覆水性樹脂組成物を用いて各種物性試験を行った。該組成物の配合組成を表2に、また、各種物性の測定結果を表3に示した。

【0143】実施例8

実施例1において、熱膨張性ポリマービーズ「マツモトマイクロスフェア F-50」を3重量部用いる代わりに、中空状ポリマービーズ「エクспанセルWE<sup>#</sup>551」

〔商品名；日本フィライト(株)製；水分量約85重量%；粒子径約40 $\mu$ 〕12重量部（水分を除く本体重量で約1.8重量部）を用い、粉末状重質炭酸カルシウムの使用量を加減する以外は実施例1と同様にして被覆水性樹脂組

成物を作成した。

【0144】得られた被覆水性樹脂組成物を用いて各種物性試験を行った。該組成物の配合組成を表2に、また、各種物性の測定結果を表3に示した。

【0145】実施例9～10

実施例1において、SBR系共重合体ラテックス SN-318を206重量部（固形分で約100重量部）用いる代わりに、市販のSBR系共重合体ラテックス SN-562〔商品名；住友ダウ(株)製；T<sub>g</sub>-40℃、粘度170cps、pH7.1、固形分52.5重量%、平均粒子径0.16 $\mu$ 〕190重量部（固形分で約100重量部）、または、市販のNBR系共重合体ラテックス「ニポール1571」〔商品名；日本ゼオン(株)製；T<sub>g</sub>-30℃、粘度20cps、pH8.0、固形分40重量%、平均粒子径0.12 $\mu$ 〕250重量部（固形分で約100重量部）を用いる以外は実施例1と同様にして被覆水性樹脂組成物を作成した。

【0146】得られた被覆水性樹脂組成物を用いて各種物性試験を行った。該組成物の配合組成を表2に、また、各種物性の測定結果を表3に示した。

【0147】実施例11～13及び比較例3

実施例1において、SBR系共重合体ラテックス SN-318を206重量部（固形分で約100重量部）用いる代わりに、参考例1～4の共重合体エマルジョンを用いる以外は実施例1と同様にして被覆水性樹脂組成物を作成した。

【0148】得られた被覆水性樹脂組成物を用いて各種物性試験を行った。該組成物の配合組成を表2に、また、各種物性の測定結果を表3に示した。

【0149】

【表2】

項目	共重合体		異形無機質充填剤		ポリマービーズ		無機質 充填剤	着色 顔料	防錆 顔料
	種類	使用量 (固形分) (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (本体重量) (重量部)			
実験No.									
実施例 1	SN-318	206(100)	7アカ-ホ <sup>H</sup>	80	F-50	3 (2.1)	炭酸 加シム (重量部)	カボツ ブツク (重量部)	タリウム ハ <sup>H</sup> リム (重量部)
比較例 1	〃	〃	—	—	〃	〃	135	〃	12
実施例 2	〃	〃	7アカ-ホ <sup>H</sup>	50	〃	〃	215	〃	〃
実施例 3	〃	〃	〃	150	〃	〃	165	〃	〃
比較例 2	〃	〃	〃	80	—	—	65	〃	〃
実施例 4	〃	〃	〃	〃	F-50	6 (4.2)	138	〃	〃
実施例 5	〃	〃	〃	〃	〃	10 (7.0)	132	〃	〃
実施例 6	〃	〃	〃	〃	〃	20 (14.0)	128	〃	〃
実施例 7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	118	〃	〃
実施例 8	〃	〃	〃	〃	WU*551	3 (2.1)	135	〃	〃
実施例 9	〃	〃	〃	〃	WE*551	12 (1.8)	126	〃	〃
実施例 10	SN-562 ニ <sup>o</sup> -ル1571	190(100) 250(〃)	〃	〃	F-50	3 (2.1)	135	〃	〃
実施例 11	参考例 1	200(〃)	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例 12	参考例 2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
比較例 3	参考例 3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
実施例 13	参考例 4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃

(本体重量)\*……ポリマービーズ中に有機溶媒を含むものは、該有機溶媒重量を含む値である。

項目 実験No.	被覆剤組成物特性値				被覆剤組成物塗膜物性				
	固形分 (重量%)	pH	粘 度 (cps)	PWC (重量%)	フレ 限界 ( $\mu$ )	クラック 限界 ( $\mu$ )	耐チッピング性		低温耐 衝撃性
							常 態 (kg)	湿 潤 (kg)	
実施例 1	75.2	9.1	25000	70	1000	900	50	30	○
比較例 1	〃	9.2	24000	〃	400	400	20	10	〃
実施例 2	〃	9.1	21000	〃	800	800	40	20	〃
実施例 3	〃	9.2	28000	〃	1200	1000	70	40	〃
比較例 2	75.6	9.1	25000	〃	900	<300	—	—	—
実施例 4	74.9	9.2	24000	〃	1000	900	45	25	○
実施例 5	〃	9.1	23000	〃	900	1200	40	20	◎
実施例 6	〃	9.0	26000	〃	800	1400	35	15	〃
実施例 7	75.2	9.1	23000	〃	1000	900	45	30	○
実施例 8	73.3	9.2	26000	〃	900	〃	40	25	〃
実施例 9	78.0	〃	23000	〃	〃	1000	〃	20	◎
実施例 10	68.5	9.1	22000	〃	800	900	35	〃	〃
実施例 11	76.2	〃	26000	〃	700	800	〃	〃	〃
実施例 12	〃	〃	24000	〃	800	700	40	25	○
比較例 3	〃	〃	23000	〃	1000	300	10	5	×
実施例 13	〃	9.2	25000	〃	700	800	35	20	◎

## 【0151】

【発明の効果】本発明の被覆用水性樹脂組成物は、例えば、マスチック塗料、防音塗料、防振塗料、コーキング材等の被覆用水性樹脂組成物、中でも、車輛類、特に自動車のシャーシー、ガソリンタンク、サスペンション等の室外金属加工部材を保護するための被覆剤として使用される耐チッピング性に優れた被覆用水性樹脂組成物であって、

【0152】例えば600 $\mu$ 以上などの厚い塗装被膜を形成するときにも、その乾燥工程で該被膜にフクレやクラックを生ずることがなく、且つ、形成された被膜が例えば300 $\mu$ 程度の、この種の塗装被膜としては比較的薄い場合にも優れた耐チッピング性を有する被覆用水性樹脂組成物である。

【0153】そして本発明の被覆用水性樹脂組成物は、特定のガラス転移点の(共)重合体、異形無機質充填剤、並びに、熱膨張性ポリマービーズ及び／又は中空状ポリマービーズを含有してなることを特徴とするものであり、

【0154】これによつて、通常的水性共重合体エマルジョンを用いたのでは達成することのできない優れた諸物性、すなわち、常温、および、特に被膜が湿潤しているときの耐チッピング性；例えば-30℃などの極低温における耐衝撃性；金属加工部材への優れた密着性；フラットで均質な被膜形成性；耐水性；耐ガソリン性；防音性などの耐チッピング用被覆剤としての諸性質をバランスよく兼備させることができる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年2月3日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正内容】

【0118】(1)試験片の作成

新日本製鐵(株)製の0.8×100×200mmのタンシード鋼板の表面をシンナーにて洗浄した後、各試料をエアレス吹付け塗装法によって乾燥被膜が所定の厚さになるように塗装し、熱風循環式乾燥器を用いて80

℃、15分予備乾燥した後、120℃、20分間熱処理する。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正内容】

【0150】

【表3】



項目 実験No.	被覆剤組成物特性値				被覆剤組成物塗膜物性				
	固形分 (重量%)	pH	粘 度 (cps)	PWC (重量%)	フル 限界 ( $\mu$ )	クラック 限界 ( $\mu$ )	耐衝撃性		低温耐 衝撃性
実施例 1	75.2	9.1	25000	70	1000	900	50	30	○
比較例 1	〃	9.2	24000	〃	400	400	20	10	〃
実施例 2	〃	9.1	21000	〃	800	800	40	20	〃
実施例 3	〃	9.2	28000	〃	1200	1000	70	40	〃
比較例 2	75.6	9.1	25000	〃	900	<300	—	—	—
実施例 4	74.9	9.2	24000	〃	1000	900	45	30	○
実施例 5	〃	9.1	23000	〃	900	1200	40	25	◎
実施例 6	〃	9.0	26000	〃	800	1400	35	20	〃
実施例 7	75.2	9.1	23000	〃	1000	900	45	30	○
実施例 8	73.3	9.2	26000	〃	900	〃	40	25	〃
実施例 9	78.0	〃	23000	〃	〃	1000	〃	20	◎
実施例10	68.5	9.1	22000	〃	800	900	35	〃	〃
実施例11	76.2	〃	26000	〃	700	800	〃	〃	〃
実施例12	〃	〃	24000	〃	800	700	40	25	○
比較例 3	〃	〃	23000	〃	1000	300	10	5	×
実施例13	〃	9.2	25000	〃	700	800	35	20	◎

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

C 0 9 D 5/00

5/08

109/00

133/08

201/00

識別記号

PPU

PQH

PGP

PFX

PDC

庁内整理番号

6904-4 J

6904-4 J

8218-4 J

7921-4 J

7415-4 J

F I

技術表示箇所